

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/36862 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D01F 6/62**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12683

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. November 2001 (02.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 54 422.3-26 3. November 2000 (03.11.2000) DE

(71) Anmelder: **ZIMMER AG** (DE/DE); Borsigallee 1, 60388
Frankfurt and Main (DE).

(72) Erfinder: **WANDEL, Dietmar**; Johannes-Mach-
ern-Strasse 4, 63456 Hanau (DE). **DULLING, Achim**;
Ziegeleiweg 12, 51149 Köln (DE). **MIRWALDT, Ulrich**;
Goethestrasse 131, 63477 Maintal (DE). **KLEIN, Alexan-
der**; Im Bienengarten 4, 55218 Ingelheim (DE).

(74) Anwälte: **MAI, Peter** usw.; John-F.-Kennedy-Strasse 4,
65189 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE SPINNING AND WINDING OF POLYESTER FILAMENTS, POLYESTER FILAMENTS
OBTAINED BY THE SPINNING METHOD, DRAW TEXTURING OF THE POLYESTER FILAMENTS AND BULKED
POLYESTER FILAMENTS OBTAINED BY DRAW TEXTURING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM SPINNEN UND AUFSPULEN VON POLYESTER-FILAMENTEN, DURCH DAS
SPINN-VERFAHREN ERHÄLTICHE POLYESTER-FILAMENTE, STRECKTEXTURIERUNG DER POLYESTER-FILA-
MENTE SOWIE DURCH DIE STRECKTEXTURIERUNG ERHÄLTICHE BAUSCHIGE POLYESTER-FILAMENTE

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production and winding of pre-oriented polyester filaments, comprising at
least 90 wt. %, based on the total weight of polyester filament, polybutylene terephthalate (PBT) and/or polytrimethylene terephtha-
late (PTMT), preferably PTMT, characterised in that a) the spinning draft is set in the range 70 to 500, b) directly after exiting the
spinning nozzle, the filaments run through a cooling delay zone of 30 mm to 200 mm in length, c) the filaments are cooled to below
the solidification temperature, d) the filaments are bundled at a separation of between 500 mm and 2500 mm from the bottom face
of the nozzle, e) the thread tension, before and between the drawing galettes is set to between 0.05 cN/dtex and 0.20 cN/dtex, f) the
threads are wound with a thread tension of between 0.025 cN/dtex and 0.15 cN/dtex and g) the winding speed is set to between 2200
m/min and 3500 m/min.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung und zum Aufspulen von vororientierten
Polyester-Filamenten, die zu mindestens (90) Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Filaments aus Polybutylentere-
phthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT), vorzugsweise aus PTMT bestehen, welches dadurch gekennzeichnet
ist, dass a) des Spinnverzug im Bereich (70) bis (500) eingestellt wird, b) die Filamente direkt nach Austritt aus der Spindüse eine
Abkühlungsverzögerungszone von (30) mm bis (20) mm Länge durchlaufen, c) die Filamente unter die Erstarrungstemperatur abge-
kühlt werden, d) die Filamente in einem Abstand zwischen (500) mm und (2500) mm von der Düsenunterseite gebündelt werden, e)
Die Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten zwischen (0,05) cN/dtex bis (0,20) cN/dtex eingestellt wird, f) der Faden
mit einer Fadenspannung zwischen (0,025) cN/dtex bis (0,15) cN/dtex aufgespult wird, g) und die Aufspulgeschwindigkeit zwischen
(2200) m/min und (3500) m/min eingestellt wird.

WO 02/36862 A1

Verfahren zum Spinnen und Aufspulen von Polyester-Filamenten, durch das
Spinn-Verfahren erhältliche Polyester-Filamente, Strecktexturierung der
Polyester-Filamente sowie durch die Strecktexturierung erhältliche bauschige
Polyester-Filamente

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zum Spinnen und Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT), vorzugsweise aus PTMT, bestehen, sowie die durch das Verfahren erhältlichen vororientierten Polyester-Filamente. Des weiteren bezieht sich die vorliegende Erfindung auch auf Verfahren zur Strecktexturierung der gesponnenen und aufgespulten Polyester-Filamente sowie die durch die Strecktexturierung erhältlichen bauschigen Polyester-Filamente.

Die Herstellung von kontinuierlichen Polyester-Filamenten, insbesondere von Polyethylenterephthalat-(PET)-Filamenten, in einem zweistufigen Verfahren ist bereits bekannt. Dabei werden in der ersten Stufe glatte vororientierte Filamente gesponnen und aufgespult, die in einer zweiten Stufe fertig verstreckt und thermofixiert oder zu bauschigen Filamenten strecktexturiert werden.

Eine Übersicht hierüber liefert das Buch Synthetische Fasern von F. Fourné (1995), erschienen im Hanser-Verlag München. Allerdings wird nur die Herstellung von PET-Fasern beschrieben, wobei keine geschlossene Spinntechnologie sondern vielmehr eine Übersicht dargelegt wird, in der die unterschiedlichsten Merkmale beschrieben werden.

Die Faserherstellung verschiedener spinnbarer Polymere, unter anderem Polypropylen, Polyamiden, Polyester usw. ist Gegenstand der Anmeldeschrift DE-OS 38 19 913. Allerdings wird in den Beispielen nur die Herstellung von PET-Fasern beschrieben, wie dies der Temperatur entnommen werden kann, bei der das Polymer verarbeitet wird.

Bei der Herstellung von kontinuierlichen Polytrimethylterephthalat-(PTMT)- oder Polybutylterephthalat-(PBT)-Filamenten besteht das Problem, daß vororientierte Filamente sowohl direkt nach dem Spinnen und beim Aufspulen als auch mehrere Stunden nach dem Aufspulen beim Lagern in Umgebungstemperatur eine beachtliche Schrumpfung aufweisen, die zu einer Fadenverkürzung führt. Der Spulkörper wird dadurch zusammengepreßt, so daß es im Extremfall zu einem Festschrumpfen des Wickelkörpers auf dem Aufspuldorn kommt und der Wickelkörper nicht mehr abgenommen werden kann. Weiterhin bildet sich im Wickelkörper ein sogenannter Sattel mit harten Rändern und eingelaufenem Mittelteil aus. Dadurch werden textile Kenndaten der Filamente, wie beispielsweise der Uster stärker ungleichmäßig und es gibt Ablaufprobleme beim Abarbeiten der Wickel. Abhilfe schafft dann nur die Beschränkung des Wickelgewichts auf weniger als 4 kg. Derartige Probleme treten bei der Verarbeitung von PET-Fasern nicht auf.

Weiterhin wird beobachtet, daß im Unterschied zu PET-Filamenten vororientierte PBT- oder PTMT-Filamente beim Lagern verstärkt altern. Es tritt eine Strukturverhärtung auf, die zu einem derart starken Absinken des Kochschrumpfes führt, daß eine Nachkristallisation nachgewiesen werden kann. Derartige PBT- oder PTMT-Filamente sind für die Weiterverarbeitung nur bedingt geeignet, sie führen zu Fehlern bei der Strecktexturierung und zu einer signifikanten Erniedrigung der Reißfestigkeit des texturierten Garns. Die Absenkung der Texturierungsgeschwindigkeit oder des Verstreckungsverhältnisses ist die Folge.

Diese Unterschiede zwischen PET und PBT bzw. PTMT sind auf Struktur- und Eigenschaftsdifferenzen zurückzuführen, wie diese beispielsweise in Chemical Fibers Int., S. 53, Bd. 50 (2000) dargestellt sind und Thema auf dem 39. Int. Man-made Fibre Congress, vom 13. bis 15. Sept. in Dornbirn waren. So wird angenommen, daß unterschiedliche Kettenformationen für die Eigenschaftsdifferenzen verantwortlich sind.

Erste Ansätze zur Lösung dieser Probleme werden in der Patentanmeldung WO 99/27168 und dem europäischen Patent EP 0,731,196 B1 beschrieben. WO 99/27168 offenbart eine Polyester-Faser, die zu mindestens 90 Gew.-% aus Polytrimethylterephthalat besteht und einen Kochschrumpf zwischen 5 % und 16 % sowie eine Reißdehnung von 20 % bis 60 % aufweist. Die Herstellung der in WO 99/27168 beschriebenen Polyester-Faser erfolgt durch Spinnen und Verstrecken. Dabei werden Spinnabzugsgeschwindigkeiten von höchstens 2100 m/min angegeben. Das Verfahren ist aufgrund der niedrigen Spinnengeschwindigkeit unwirtschaftlich. Darüber hinaus sind die erhaltenen Polyester-Fasern, wie die angegebenen Kennzahlen belegen, stark kristallin und somit für Strecktexturierverfahren nur bedingt geeignet.

Das europäische Patent EP 0,731,196 B1 beansprucht ein Verfahren zum Spinnen, Verstrecken und Aufspulen eines synthetischen Fadens, bei dem der Faden nach der Verstreckung und vor dem Aufspulen zur Verminderung der Schrumpftendenz einer Wärmebehandlung unterworfen wird. Einsetzbare synthetische Fasern umfassen auch Polytrimethylterephthalat-Fasern. Gemäß EP 0,731,196 B1 erfolgt die Wärmebehandlung dadurch, daß der synthetische Faden in enger Nachbarschaft jedoch im wesentlichen ohne Berührung entlang einer langgestreckten Heizoberfläche geführt wird. Die Anwendung einer Wärmebehandlung verteuert das Verfahren und liefert zudem synthetische Fäden mit hoher Kristallinität, die für Strecktexturierverfahren nur bedingt geeignet sind.

In dem Artikel von Dr. H. S. Brown und H. H. Chuah; "texturing of textile filament yarns based on polytrimethylene terephthalate" Chemical Fibers International, Volume 47, Febr. 1997, S. 72 - 74 wird die Strecktexturierung von vororientierten Polytrimethylenterephthalat-Filamenten bei Texturierungsgeschwindigkeiten von 450 m/min und 850 m/min beschrieben. Gemäß dieser Offenbarung ist die niedrigere Texturierungsgeschwindigkeit von 450 m/min für Polytrimethylenterephthalat-Filamente besser geeignet, da in diesem Fall Fasern mit besseren Materialeigenschaften erhalten werden. Die Reißfestigkeit der Polytrimethylenterephthalat-Fasern wird mit 26,5 cN/tex (Texturierungsgeschwindigkeit von 450 m/min) bzw. 29,15 cN/tex (Texturierungsgeschwindigkeit von 850 m/min) und die Reißdehnung mit 38,0 % (Texturierungsgeschwindigkeit von 450 m/min) bzw. 33,5 % (Texturierungsgeschwindigkeit von 850 m/min) angegeben.

Die Druckschrift WO 01/04393 beschreibt PTMT-Filamente, die einen Kochschrumpf im Bereich von 3 bis 40% aufweisen. Dieser Wert wird jedoch direkt nach der Herstellung der Filamente bestimmt. Nach einer Lagerzeit von 4 Wochen unter Normalbedingungen nimmt dieser Wert unter 20 % ab, wie dies die beigefügte Figur 1 belegt.

Figur 1 beschreibt die Veränderung des Kochschrumpfes für drei PTMT-POY-Spulen in Abhängigkeit von der Lagerzeit bei Normalklima-Bedingungen. Hierbei wurde die Veränderung des POY-Kochschrumpfes für drei Spulen mit unterschiedlichem Ausgangswert über die Lagerzeit bei normalen Klimabedingungen untersucht. Die Spulen Nr. 16 und 17 mit hohem Ausgangswert > 40% zeigen nach 4 Wochen einen Kochschrumpf oberhalb von 30%, bevorzugt oberhalb von 40%. Falls der Ausgangswert des Kochschrumpfes jedoch geringer als 40% ist, so zeigt die Spule 18, daß dieser nach 4 Wochen Lagerzeit jedoch unter den kritischen Wert von 30% fällt.

Figur 2 stellt schematisch Kraft-Dehnungsdiagramme von PTMT-POY dar. Bei gleicher Reißdehnung zeigt Figur 2a) ein erfindungsgemäßes Diagramm mit einem natürlichen Verstreckungsverhältnis (NVV) größer oder gleich 15%, und Figur 2b) ein Diagramm mit NVV = 0%.

Der Kochschrumpf ist ein Maß für die Verarbeitbarkeit und den Kristallisationsgrad der Fasern. Die in WO 01/04393 beschriebenen Fasern weisen Kunststoffe mit einem höheren Kristallisationsgrad auf, die sich wesentlich schlechter und nur bei niedrigerem Verstreckungsverhältnis und/oder niedrigerer Texturierungsgeschwindigkeit verarbeiten lassen.

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zum Spinnen und Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Filamente aus PBT und/oder PTMT bestehen, zur Verfügung zu stellen, welches die Herstellung und das Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten auf einfache Art und Weise ermöglicht. Insbesondere sollten die vororientierten Polyester-Filamente Reißdehnungswerte im Bereich von 90 % – 165 %, eine hohe Gleichmäßigkeit bezüglich der Filament-Kennwerte sowie einen geringen Kristallisationsgrad aufweisen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zum Spinnen und Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten anzugeben, das großtechnisch und kostengünstig durchführbar ist. Das erfindungsgemäße Verfahren sollte möglichst hohe Abzugsgeschwindigkeiten, vorzugsweise größer 2200 m/min und hohe Fadengewichte auf dem Spulkörper von mehr als 4 kg, erlauben.

Es war auch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Lagerfähigkeit der durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen vororientierten Polyester-Filamente zu verbessern. Diese sollten auch für eine längere Zeitspanne,

beispielsweise 4 Wochen, lagerfähig sein. Ein Zusammenpressen des Spulkörpers während der Lagerung, insbesondere ein Festschrumpfen des Wickelkörpers auf dem Aufspuldorn sowie die Ausbildung eines Sattels mit harten Rändern und eingelaufenem Mittelteil sollte nach Möglichkeit unterbunden werden, so daß keine Ablaufprobleme beim Abarbeiten der Wickel auftreten.

Erfindungsgemäß sollten die vororientierten Polyester-Filamente auf einfache Art und Weise in einem Streck- oder Strecktexturierungsprozeß, insbesondere bei hohen Texturierungsgeschwindigkeiten, vorzugsweise größer 450 m/min, weiterverarbeitet werden können. Die durch die Strecktexturierung erhältlichen Filamente sollten hervorragende Materialeigenschaften aufweisen, z. B. eine hohe Reißfestigkeit von mehr als 26 cN/tex und eine hohe Reißdehnung von mehr als 30 % für HE-Filamente bzw. mehr als 36 % für SET-Filamente.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannten Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschließbar sind, durch ein Verfahren zum Spinnen und Aufspulen mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Das durch das Spinn-Verfahren erhältliche vororientierte Polyester-Filament wird im unabhängigen Produktanspruch beschrieben. Die Strecktexturierung des vororientierten Polyester-Filamentes wird im Verfahrensspruch 6 beansprucht, während sich die Produktansprüche 7 und 8 auf die durch die Strecktexturierung erhältlichen bauschigen Filamente beziehen.

Dadurch, daß bei einem Verfahren zur Herstellung und zum Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT), vorzugsweise aus PTMT bestehen,

a) der Spinnverzug im Bereich 70 bis 500 eingestellt wird,

- b) die Filamente direkt nach Austritt aus der Spinnndüse eine Abkühlungsverzögerungszone von 30 mm bis 200 mm Länge durchlaufen,
- c) die Filamente unter die Erstarrungstemperatur abgekühlt werden,
- d) die Filamente in einem Abstand zwischen 500 mm und 2500 mm von der Düsenunterseite gebündelt werden,
- e) die Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten zwischen 0,05 cN/dtex bis 0,20 cN/dtex eingestellt wird, vorzugsweise bis 0,15 cN/dtex,
- f) der Faden mit einer Fadenspannung zwischen 0,025 cN/dtex bis 0,15 cN/dtex aufgespult wird,
- g) und die Aufspulgeschwindigkeit zwischen 2200 m/min und 3500 m/min eingestellt wird,

gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise vororientierte Polyester-Filamente zur Verfügung zu stellen, die auch nach einer Lagerung bei Normalbedingungen für 4 Wochen ihre hervorragenden Materialeigenschaften bewahren. Eine signifikante Verschlechterung der Gleichmäßigkeitswerte des Fadens infolge einer Alterung bzw. ein Wickelschrumpf der gesponnenen Faser auf der Spule ist nicht zu beobachten.

Zugleich besitzt das erfindungsgemäße Verfahren eine Reihe weiterer Vorteile. Hierzu gehören unter anderem:

- ⇒ Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig durchführbar. Insbesondere erlaubt das Verfahren das Spinnen und Aufspulen bei hohen Abzugsgeschwindigkeiten von mindestens 2200 m/min und die Herstellung hoher Fadengewichte auf dem Spulkörper von mehr als 4 kg.
- ⇒ Durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann auf den Einsatz von Spinnadditiven verzichtet werden. Hierdurch können Polyester-Filamente besonders kostengünstig erhalten werden.

- ⇒ Die durch das Verfahren erhältlichen vororientierten Polyester-Filamente können somit auf einfache Art und Weise, großtechnisch und kostengünstig in einem Streck- bzw. einem Strecktexturierungsprozeß weiterverarbeitet werden. Dabei kann die Texturierung bei Geschwindigkeiten größer 450 m/min erfolgen.
- ⇒ Aufgrund der hohen Gleichmäßigkeit der durch das Verfahren erhältlichen vororientierten Polyester-Filamente ist es auf einfache Art und Weise möglich, einen guten Spulenaufbau einzustellen, der eine gleichmäßige und nahezu fehlerfreie Anfärbung und Weiterverarbeitung des vororientierten Polyester-Filaments erlaubt.
- ⇒ Die durch die Strecktexturierung erhältlichen Filamente weisen eine hohe Reißfestigkeit von mehr als 26 cN/tex und eine hohe Reißdehnung von mehr als 30 % für HE-Filamente bzw. mehr als 36 % für SET-Filamente auf.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung und zum Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT) bestehen. Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT) sind dem Fachmann bekannt. Polybutylenterephthalat (PBT) kann durch Polykondensation von Terephthalsäure mit äquimolaren Mengen an 1,4-Butandiol, Polytrimethylenterephthalat durch Polykondensation von Terephthalsäure mit äquimolaren Mengen an 1,3-Propandiol erhalten werden. Auch Mischungen der beiden Polyester sind denkbar. Erfindungsgemäß bevorzugt wird PTMT.

Die Polyester können sowohl Homo- als auch Copolymere sein. Als Copolymere kommen insbesondere solche in Frage, die neben wiederkehrenden PTMT-

und/oder PBT-Einheiten noch bis zu 15 Mol-% bezogen auf alle Wiederholungseinheiten der Polyester Wiederholungseinheiten üblicher Comonomere, wie z. B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Polyethylenglykol, Isophthalsäure und/oder Adipinsäure, enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden jedoch Polyester-Homopolymere bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Polyester können übliche Mengen weiterer Zusatzstoffe als Beimischungen, wie Katalysatoren, Stabilisatoren, Antistatika, Antioxidantien, Flammschutzmittel, Farbstoffe, Farbstoffaufnahme-Modifikatoren, Lichtstabilisatoren, organische Phosphite, optische Aufheller und Mattierungsmittel enthalten. Vorzugsweise enthalten die Polyester 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filaments an Zusatzstoffen.

Weiterhin können die Polyester auch einen geringen Anteil, vorzugsweise bis zu 0,5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Filamentes, an Verzweigerkomponenten, enthalten. Zu den erfindungsgemäß bevorzugten Verzweigerkomponenten gehören unter anderem polyfunktionelle Säuren, wie Trimellitsäure, Pyromellitsäure, oder tri- bis hexavalente Alkohole, wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Glycerin, oder entsprechende Hydroxysäuren.

Die im Sinne der Erfindung einsetzbaren Polyester sind vorzugsweise thermoplastisch formbar und können zu Filamenten gesponnen und aufspult werden. Dabei sind solche Polyester besonders vorteilhaft, die eine Grenzviskositätszahl im Bereich von 0,70 dl/g bis 0,95 dl/g aufweisen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Schmelze bzw. Schmelzemischung des Polyesters mittels Spinnpumpen bei konstanter Drehzahl, wobei die Drehzahl nach bekannter Rechenformel so eingestellt wird, daß der gewünschte Fadentiter

erhalten wird, in Düsenpakete gepreßt und durch die Düsenlöcher der Düsenplatte des Paketes zu schmelzflüssigen Filamenten extrudiert.

Die Schmelze kann beispielsweise in einem Extruder aus Polymerchips hergestellt werden, wobei es besonders günstig ist, die Chips vorher auf einen Wassergehalt ≤ 30 ppm, insbesondere auf einen Wassergehalt ≤ 15 ppm zu trocknen.

Die Temperatur der Schmelze, die gemeinhin als Spinnntemperatur bezeichnet und vor der Spinnpumpe gemessen wird, hängt vom Schmelzpunkt des eingesetzten Polymers bzw. der eingesetzten Polymermischung ab. Sie liegt vorzugsweise in dem durch Formel 1 gegebenen Bereich:

Formel 1:

$$T_m + 15^\circ\text{C} \leq T_{sp} \leq T_m + 45^\circ\text{C}$$

mit

T_m : Schmelzpunkt des Polyesters [$^\circ\text{C}$]

T_{sp} : Spinnntemperatur [$^\circ\text{C}$].

Die spezifizierten Parameter dienen der Beschränkung des hydrolytischen und/oder thermischen Viskositätsabbaus, der zweckmäßigerweise möglichst gering sein sollte. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Viskositätsabbau um weniger als 0,12 dl/g, insbesondere um weniger als 0,08 dl/g, erstrebenswert.

Die Homogenität der Schmelze hat einen direkten Einfluß auf die Materialeigenschaften der gesponnenen Filamente. Vorzugsweise verwendet man daher einen statischen Mischer mit mindestens einem Element, der nach der Spinnpumpe installiert ist, zur Homogenisierung der Schmelze.

Die von der Spinnntemperatur abhängige Temperatur der Düsenplatte wird durch deren sogenannte Begleitheizung geregelt. Als Begleitheizung kommen beispielsweise ein mit "Diphyl" beheizter Spinnbalken oder zusätzliche

Konvektions- oder Strahlungsheizer in Frage. Üblicherweise liegt die Temperatur der Düsenplatten auf dem Niveau der Spinn temperatur.

Eine Temperaturerhöhung an der Düsenplatte kann durch das Druckgefälle im Düsenpaket erreicht werden. Bekannte Ableitungen, wie beispielsweise K. Riggert "Fortschritte in der Herstellung von Polyester-Reifenkordgarn" Chemiefasern 21, Seite 379 (1971), beschreiben eine Temperaturerhöhung von etwa 4°C pro 100 bar Druckabfall.

Weiterhin ist es möglich, den Düsendruck durch den Einsatz loser Filtermedien, insbesondere von Stahlsand mit einer mittleren Körnung zwischen 0,10 mm und 1,2 mm, vorzugsweise zwischen 0,12 mm und 0,75 mm und/oder Filterronden, die aus Metallgeweben oder -vliesen mit einer Feinheit $\leq 40 \mu$ hergestellt werden können, zu steuern.

Darüber hinaus trägt der Druckabfall im Düsenloch zum Gesamtdruck bei. Der Düsendruck wird vorzugsweise zwischen 80 bar und 450 bar, insbesondere zwischen 100 bar und 250 bar eingestellt.

Der Spinnverzug i_{sp} , d. h. der Quotient aus Abzugsgeschwindigkeit und Spritzgeschwindigkeit, wird gemäß US 5,250,245 über Formel 2 mit der Dichte des Polymers bzw. der Polymermischung, dem Düsenlochdurchmesser und dem Titer des Einzelfilaments berechnet:

Formel 2:

$$i_{sp} = 2,25 \cdot 10^5 \cdot (\delta \cdot \pi) \cdot D^2 (\text{cm}) / \text{dpf} (\text{den})$$

mit

δ : Dichte der Schmelze [g/cm^3]; für PTMT = 1,12 g/cm^3

D: Düsenlochdurchmesser [cm]

dpf: Titer des Einzelfilamentes [den]

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt der Spinnverzug zwischen 70 und 500, vorzugsweise zwischen 100 und 250.

Das Längen-/Durchmesser Verhältnis des Düsenlochs wird vorzugsweise zwischen 1,5 und 6 gewählt, insbesondere zwischen 1,5 und 4.

Die extrudierten Filamente durchlaufen eine Abkühlungsverzögerungszone. Direkt unterhalb des Düsenpaketes ist diese als Rücksprungzone ausgebildet, in der die aus den Düsenlöchern austretenden Filamente vor der direkten Einwirkung des Kühlgases bewahrt werden und in Verzug bzw. Abkühlung verzögert werden. Ein aktiver Teil des Rücksprungs ist als Versatz des Düsenpaketes in den Spinnbalken hinein ausgeführt, so daß die Filamente von beheizten Wandungen umgeben sind. Ein passiver Teil wird durch Isolierungsschichten und unbeheizte Rahmen gebildet. Die Längen des aktiven Rücksprungs liegen zwischen 0 bis 100 mm, die des passiven Teils zwischen 20 bis 120 mm, wobei eine Gesamtlänge von 30 – 200 mm, vorzugsweise 30 - 120 mm eingehalten wird.

Alternativ zu dem aktiven Rücksprung kann unterhalb des Spinnbalkens ein Nacherhitzer angebracht sein. Im Unterschied zum aktiven Rücksprung weist dann diese Zone mit zylindrischem oder rechteckigem Querschnitt mindestens eine vom Spinnbalken unabhängige Beheizung auf.

Bei radialen, den Faden konzentrisch umgebenden porösen Abkühlssystemen, kann die Abkühlungsverzögerung mit Hilfe zylinderförmiger Abdeckungen erreicht werden.

Anschließend werden die Filamente auf Temperaturen unterhalb ihrer Erstarrungstemperatur abgekühlt. Erfindungsgemäß bezeichnet die Erstarrungstemperatur die Temperatur, bei der die Schmelze in den festen Aggregatzustand übergeht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die Filamente bis zu einer Temperatur abzukühlen, bei der sie im wesentlichen nicht mehr klebrig sind. Besonders vorteilhaft ist eine Abkühlung der Filamente auf Temperaturen unterhalb ihrer Kristallisationstemperatur, insbesondere auf Temperaturen, die unterhalb ihrer Glastemperatur liegen.

Mittel zur Abkühlung der Filamente sind dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt. Erfindungsgemäß besonders bewährt hat sich die Verwendung von Kühlgasen, insbesondere von gekühlter Luft. Die Kühlluft weist vorzugsweise eine Temperatur von 12°C bis 35°C, insbesondere 16°C bis 26°C auf. Die Geschwindigkeit der Kühlluft liegt vorteilhafterweise im Bereich von 0,20 m/sec bis 0,55 m/sec.

Zur Abkühlung der Filamente können beispielsweise Einzelfadensysteme verwendet werden, die aus einzelnen Kühlrohren mit perforierter Wandung bestehen. Durch aktive Kühlluftzufuhr oder auch durch Ausnutzung des Selbstansaugungseffekts von den Filamenten wird eine Abkühlung jedes einzelnen Filaments erzielt. Alternativ zu den Einzelrohren sind auch die bekannten Querstromanblasungssysteme einsetzbar.

Eine besondere Ausgestaltung des Abkühlungs- und Verzugsbereiches besteht darin, die aus der Verzögerungszone austretenden Filamente in einer Zone der Länge im Bereich von 10 bis 175 cm, vorzugsweise in einer Zone der Länge im Bereich von 10 - 80 cm Kühlluft zuzuführen. Dabei ist für Filamente mit einem Titer beim Aufspulen $\leq 1,5$ dtex per Filament eine Zonenlänge im Bereich von 10 - 40 cm und für Filamente mit einem Titer zwischen 1,5 und 9,0 dtex per Filament eine Zonenlänge im Bereich von 20 - 80 cm besonders geeignet. Daran anschließend werden die Filamente und die sie begleitende Luft durch einen querschnittsreduzierten Kanal gemeinsam geleitet, wobei durch die Kontrolle der Querschnittsverjüngung und der Dimensionierung in Fadenlaufrichtung ein

Verhältnis der Luft- zur Fadengeschwindigkeit beim Abziehen von 0,2 bis 20 : 1, vorzugsweise 0,4 bis 5 : 1, eingestellt wird.

Nach der Abkühlung der Filamente auf Temperaturen unterhalb der Erstarrungstemperatur werden sie zu einem Faden gebündelt. Der erfindungsgemäß geeignete Abstand der Bündelung von der Düsenunterseite kann durch dem Fachmann bekannte Methoden zur Online-Messung der Fadengeschwindigkeit und/oder Fadentemperatur, beispielsweise mit einem Laser-Doppler-Anemometer der Firma TSI/D oder einer Infrarot-Kamera des Herstellers Goratec/D Typ IRRIS 160, ermittelt werden. Er beträgt 500 bis 2500 mm, vorzugsweise 500 bis 1800 mm. Dabei werden Filamente mit einem Titer $\leq 3,5$ dtex vorzugsweise bei einem kleineren Abstand ≤ 1500 mm, dickere Filamente vorzugsweise bei einem größeren Abstand gebündelt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es zweckmäßig, daß vorzugsweise alle Oberflächen, die mit dem gesponnenen Filament in Kontakt kommen, aus besonders reibungsarmen Materialien gefertigt sind. Auf diese Art und Weise kann eine Flusenbildung weitgehend vermieden werden, es werden hochwertigere Filamente erhalten. Als für diesen Zweck besonders geeignet haben sich reibungsarme Oberflächen der Spezifikation "TriboFil" von der Firma Ceramtec/D erwiesen.

Die Bündelung der Filamente erfolgt in einem Ölerstein, der dem Faden die gewünschte Menge an Spinnpräparation gleichmäßig zuführt. Ein besonders geeigneter Ölerstein ist gekennzeichnet durch einen Einlaufteil, den Fadenkanal mit Öleintrittsöffnung und den Auslaufteil. Der Einlaufteil ist trichterförmig erweitert, so daß eine Berührung durch die noch trockenen Filamente vermieden wird. Der Auftreffpunkt der Filamente erfolgt innerhalb des Fadenkanals nach dem Zufluß der Präparation. Fadenkanal und Öleintrittsöffnung werden in der Breite dem Fadentiter und der Filamentanzahl angepaßt. Besonders gut bewährt haben sich Öffnungen und Breiten im Bereich von 1,0 mm bis 4,0 mm. Der

Auslaufteil des Ölers ist als Vergleichmäßigungsstrecke ausgebildet, die vorzugsweise Ölreservoir aufweist. Derartige Öler können beispielsweise von der Firma Cermatec/D oder Goulston/USA bezogen werden.

Die Gleichmäßigkeit des Ölauftrags kann erfindungsgemäß von großer Bedeutung sein. Sie kann beispielsweise mit einem Rossa-Meßgerät gemäß der in Chemiefasern/Textilindustrie, 42./94, Nov. 1992 auf Seite 896 beschriebenen Methode bestimmt werden. Vorzugsweise werden bei einer derartigen Vorgehensweise Werte für die Standardabweichung des Ölauftrags von weniger als 90 Digits, insbesondere von weniger als 60 Digits erhalten. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden Werte für die Standardabweichung des Ölauftrags von weniger als 45 Digits, insbesondere von weniger als 30 Digits. Dabei entspricht ein Wert für die Standardabweichung von 90 Digits bzw. 45 Digits ungefähr 6,2% bzw. 3,1 % des Variationskoeffizienten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, Leitungen und Pumpen zur Vermeidung von Gasblasen selbstentgasend auszulegen, da diese zu einer erheblichen Ölauftragsschwankung führen können.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist ein Entangling vor dem Aufspulen des Fadens. Dabei haben sich Düsen mit geschlossenen Garnkanälen als besonders geeignet erwiesen, da in solchen Systemen Verhakungen des Fadens im Einlegeschlitz auch bei niedriger Fadenspannung und hohem Luftdruck vermieden werden. Die Entanglingdüsen werden vorzugsweise zwischen Galetten angeordnet, wobei die Austrittsfadenspannung mittels unterschiedlicher Geschwindigkeit der Einlauf- und Auslauf-Galette geregelt wird. Sie sollte 0,20 cN/dtex nicht überschreiten und vorrangig Werte zwischen 0,05 cN/dtex und 0,15 cN/dtex aufweisen. Der Luftdruck der Entanglingluft liegt dabei zwischen 0,5 und 5,5 bar, bei Aufspulgeschwindigkeiten bis 3500 m/min bei maximal 3,0 bar.

Vorzugsweise werden Knotenzahlen von mindestens 10 n/m eingestellt. Dabei sind maximale Öffnungslängen kleiner 100 cm und Werte für den Variationskoeffizienten der Knotenzahl unterhalb von 100 % von besonderem Interesse. Vorteilhafterweise werden bei Anwendung von Luftdrücken über 1,0 bar Knotenzahlen ≥ 15 n/m erreicht, die durch eine hohe Gleichmäßigkeit gekennzeichnet sind, wobei der Variationskoeffizient kleiner gleich 70 % ist und die maximale Öffnungslänge 50 cm beträgt. In der Praxis haben sich Systeme vom Typ LD der Firma Temco/D, das Doppelsystem der Firma Slack & Parr/ USA, oder Düsen des Typs Polyjet der Firma Heberlein als besonders geeignet erwiesen.

Die Umfangsgeschwindigkeit der ersten Galetteneinheit wird als Abzugsgeschwindigkeit bezeichnet. Weitere Galettensysteme können angewendet werden, bevor der Faden im Wickleraggregat zu Wickelkörpern (Spulen) auf Hülsen aufgewickelt wird.

Stabile, fehlerfreie Fadenwickelkörper sind eine Grundvoraussetzung für fehlerfreies Abziehen des Fadens und für eine möglichst fehlerfreie Weiterverarbeitung. Daher wird im Rahmen des vorliegenden Verfahrens eine Aufspulspannung im Bereich von 0,025 cN/dtex – 0,15 cN/dtex, vorzugsweise im Bereich von 0,03 cN/dtex – 0,08 cN/dtex verwendet.

Ein wichtiger Parameter des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Einstellung der Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten. Bekannterweise setzt sich diese Spannung im wesentlichen aus der eigentlichen Orientierungsspannung nach Hamana, der Reibungsspannung an den Fadenführern und dem Öler und der Faden-Luft-Reibungsspannung zusammen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung liegt die Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten im Bereich von 0,05 cN/dtex bis 0,20 cN/dtex, vorzugsweise zwischen 0,08 cN/dtex und 0,15 cN/dtex.

Eine zu niedrige Spannung unterhalb von 0,05 cN/dtex ergibt nicht mehr den gewünschten Vororientierungsgrad. Überschreitet die Spannung 0,20 cN/dtex, so löst diese Spannung beim Aufspulen und Lagern der Spulen einen Memoryeffekt aus, der zur Verschlechterung der Fadenkenndaten führt.

Erfindungsgemäß wird die Spannung durch den Ölerabstand von der Düse, die Reibungsflächen und die Länge der Strecke zwischen Öler und Abzugsgalette geregelt. Diese Streckenlänge beträgt vorteilhafterweise nicht mehr als 6,0 m, vorzugsweise weniger als 2,0 m, wobei die Spinnerei und die Abzugsmaschine durch Parallelbauweise derart angeordnet sind, daß ein gerader Fadenlauf gewährleistet ist.

Durch die geometrischen Parameter wird auch die Konditionierzeit des Fadens zwischen Bündelungspunkt und Aufspulung beschrieben. Die schnell ablaufende Relaxation während dieser Zeit beeinflusst die Güte des Spulenaufbaus. Vorzugsweise wird die derart definierte Konditionierzeit zwischen 50 und 200 ms gewählt.

Die Aufspulgeschwindigkeit des POYs liegt erfindungsgemäß zwischen 2200 m/min und 3500 m/min.

Vorteilhafterweise wird während der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Umgebung des Fadenwickels eine Temperatur $\leq 45^{\circ}\text{C}$, insbesondere zwischen 12 und 35°C , und eine relative Feuchte von 40 - 85 % eingestellt. Die Lagerung der POY bis zur Weiterverarbeitung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur $\leq 45^{\circ}\text{C}$. Weiterhin ist es zweckmäßig die POY-Spulen mindestens 4 Stunden bei 12 bis 35°C und einer relativen Feuchte von 40-85% vor der Weiterverarbeitung zu lagern.

Das erfindungsgemäße Filament weist nach 4 Wochen Lagerung bei Normalbedingungen

- a) eine Reißdehnung zwischen 90 und 165 %, vorzugsweise zwischen 90 und 135 %
- b) einen Kochschrumpf von mindestens 30 %, vorzugsweise $\geq 40\%$,
- c) einen Normal-Uster unterhalb von 1,1 %, vorzugsweise kleiner 0,9 %,
- d) eine Doppelbrechung zwischen 0,030 und 0,058,
- e) eine Dichte kleiner 1,35 g/cm³, vorzugsweise kleiner 1,33 g/cm³,
- f) einen Variationskoeffizienten der Reißlast $\leq 4,5\%$, vorzugsweise $\leq 2,5\%$ und
- g) einen Variationskoeffizienten der Reißdehnung $\leq 4,5\%$, vorzugsweise $\leq 2,5\%$ auf.

Dabei ist der Begriff "Normalbedingungen" dem Fachmann bekannt und über die Norm DIN 53802 definiert. Unter "Normalbedingungen" gemäß DIN 53802 beträgt die Temperatur $20 \pm 2^\circ\text{C}$ und die relative Feuchte $65 \pm 2\%$.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es darüber hinaus besonders vorteilhaft, daß der Kochschrumpf direkt nach dem Aufspulen gemessen zwischen 50 und 65% liegt und nach 4 Wochen Lagerung bei Normalbedingungen mindestens 30 %, vorzugsweise $\geq 40\%$ beträgt. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß derart hergestellte POY-Spulen sich hervorragend weiterverarbeiten lassen.

Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in der Praxis Klima-Normalbedingungen bei der Herstellung, der Lagerung oder dem Transport des POY nicht immer eingehalten werden können. Bei gering kristallinem Faden tritt dann jedoch häufig das Problem auf, daß sich die POY-Spulen in der Form ändern, das Verstreckungsverhältnis und/oder die Texturierungsgeschwindigkeit muß reduziert werden, und in der Weiterverarbeitung treten vermehrt Brüche auf. Garne, die die

zuvor genannten Spezifikationen des Kochschrumpfes einhalten, weisen derartige Probleme gegenüber herkömmlichen Garnen in vermindertem Maß auf.

Darüber hinaus zeigt sich, daß bevorzugte Garne der vorliegenden Erfindung auch bei einer Lagerzeit von 2 Monaten keine geänderte Anfärbetiefe des DTY aufweisen. Nach einer Lagerzeit von 20 Monaten liegt die Farbänderung innerhalb von $95 \pm 3\%$, so lange die Umgebungstemperatur nicht größer als 45°C ist.

Des weiteren weisen bevorzugte Filamente ein natürliches Verstreckungsverhältnis größer oder gleich 15% auf. Besonders bevorzugt liegt diese Größe im Bereich von 18 bis 65%. Je höher das natürliche Verstreckungsverhältnis ist, desto besser ist die Streckbarkeit. Bei gleicher Dehnung wird bei einem hohen natürlichen Verstreckungsverhältnis ein höheres Verstreckungsverhältnis erzielt.

Das natürliche Verstreckungsverhältnis ist definiert als der Plateau-Abschnitt in Prozent des Kraft-Dehnungs-Diagramms. Diese Größe ist bekannt und wird am Reißgerät in einem Arbeitsgang bei der Bestimmung von Festigkeit und Dehnung ermittelt.

Die Figuren 2 a) und 2 b) zeigen schematisch die angegebene Kenngröße des natürlichen Verstreckungsverhältnisses (NVV), wobei das natürliche Verstreckungsverhältnis in Figur 2 b) null ist. Aufgetragen ist in den Diagrammen jeweils die Kraft gegen die Dehnung, wobei schematische Diagramme dargestellt sind, um die Kenngröße näher zu erläutern.

Es wird angenommen, daß das natürliche Streckverhältnis ein Maß für die Fadenorientierung ist und ein Wert $\text{NVV} < 15\%$ die beginnende Kristallisation des Polyesters beschreibt. Niedrige NVV-Werte werden z.B. durch thermische Behandlung des Fadens bis zum Aufspulen mit Temperaturen, die mindestens 8°C oberhalb der Glastemperatur des PES liegen, erhalten.

Verfahren zur Bestimmung der angegebenen Materialkenngrößen sind dem Fachmann bestens bekannt. Sie können der Fachliteratur entnommen werden. Obwohl die meisten Parameter auf unterschiedliche Art und Weise ermittelt werden können haben sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung die nachfolgenden Methoden zur Bestimmung der Filament-Kenngrößen als besonders zweckmäßig erwiesen:

Die intrinsische Viskosität wird im Kapillarviskosimeter der Firma Ubbelohde bei 25°C gemessen und nach bekannter Formel berechnet. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch aus Phenol/1,2-Dichlorbenzol im Gewichtsverhältnis 3:2 verwendet. Die Konzentration der Lösung beträgt 0,5 g Polyester auf 100 ml Lösung.

Zur Ermittlung des Schmelzpunktes, der Kristallisations- und der Glas temperatur wird ein Kalorimeter-DSC-Gerät der Firma Mettler verwendet. Dabei wird die Probe zunächst bis 280°C erwärmt und aufgeschmolzen und danach abgeschreckt. Die DSC-Messung erfolgt im Bereich von 20°C bis 280°C mit einer Heizrate von 10 K/min. Die Temperaturgrößen werden durch den Prozessor ermittelt.

Die Bestimmung der Dichte von Filamenten erfolgt in einer Dichte-Gradienten-Säule bei einer Temperatur von $23 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Als Reagenz werden n-Heptan (C_7H_{16}) und Tetrachlormethan (CCl_4) verwendet. Das Ergebnis der Dichtemessung kann zur Berechnung des Kristallinitätsgrades verwendet werden, in dem man die Dichte des amorphen Polyesters D_a und die Dichte des kristallinen Polyesters D_k zugrunde legt. Die entsprechende Berechnung ist literaturbekannt, beispielsweise gilt für PTMT $D_a = 1,295 \text{ g/cm}^3$ und $D_k = 1,429 \text{ g/cm}^3$.

Der Titer wird mit einer Präzisionswaage und einer Wägeeinrichtung in bekannter Weise ermittelt. Dabei beträgt die Vorspannung zweckmäßigerweise für vororientierte Filamente (POYs) 0,05 cN/dtex und für texturiertes Garn (DTY) 0,2 cN/dtex.

Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung werden in einem Statimat-Meßgerät bei folgenden Bedingungen ermittelt; die Einspannlänge beträgt 200 mm für POY bzw. 500 mm für DTY, die Meßgeschwindigkeit beträgt 2000 mm/min für POY bzw. 1500 mm/min für DTY, die Vorspannung beträgt 0,05 cN/dtex für POY bzw. 0,2 cN/dtex für DTY. Durch Division der Werte für die maximale Reißlast durch den Titer wird die Reißfestigkeit bestimmt, und die Reißdehnung wird bei maximaler Last ausgewertet.

Zur Bestimmung des Kochschrumpfes werden Stränge von Filamenten spannungslos in Wasser bei $95 \pm 1^\circ\text{C}$ für 10 ± 1 min behandelt. Die Stränge werden mittels einer Weife mit einer Vorspannung von 0,05 cN/dtex für POY bzw. 0,2 cN/dtex für DTY hergestellt; die Längenmessung der Stränge vor und nach der Temperaturbehandlung erfolgt bei 0,2 cN/dtex. Aus dem Längenunterschied wird in bekannter Weise der Kochschrumpf berechnet.

Die Ermittlung der Doppelbrechung erfolgt gemäß der in DE 19,519,898 beschriebenen Vorgehensweise. Daher wird in diesem Zusammenhang explizit auf die Offenbarung von DE 19,519,898 Bezug genommen.

Die Kräuselkennwerte der texturierten Filamente werden nach DIN 53840, Teil 1 mit dem Texturmaten der Firma Stein/D bei 120°C Entwicklungstemperatur gemessen.

Die Normal-Usterwerte werden mit dem Uster-Tester 4-CX ermittelt und als Uster-%-Werte angegeben. Dabei beträgt bei einer Prüfgeschwindigkeit von 100 m/min die Prüfzeit 2,5 min.

Das erfindungsgemäße POY kann auf einfache Art und Weise weiterverarbeitet, insbesondere strecktexturiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt die Strecktexturierung vorzugsweise bei einer Texturierungsgeschwindigkeit

von mindestens 500 m/min, besonders bevorzugt bei einer Texturierungsgeschwindigkeit von mindestens 700 m/min. Das Verstreckverhältnis ist vorzugsweise mindestens 1:1,35, insbesondere mindestens 1:1,40. Dabei hat sich die Strecktexturierung auf einer Maschine vom Hochtemperatur-Heizer-Typ, wie beispielsweise die AFK der Firma Barmag, als besonders zweckmäßig erwiesen.

Die derart hergestellten bauschigen Filamente weisen eine geringe Anzahl an Flusen und nach dem Anfärben unter Kochbedingungen bei 95°C mit einem Dispersionfarbstoff (Terasil Marineblau) ohne Carrier eine exzellente Farbtiefe und Farbgleichmäßigkeit auf.

Erfindungsgemäß hergestellte bauschige SET-Filamente besitzen vorzugsweise eine Reißfestigkeit von mehr als 26 cN/tex und eine Reißdehnung von mehr als 36%. Bei bauschigen HE-Filamenten, die ohne Temperaturanwendung in einem zweiten Heizer erhältlich sind, beträgt die Reißfestigkeit vorzugsweise mehr als 26 cN/tex und die Reißdehnung mehr als 30 %.

Das Bausch- und Elastizitätsverhalten der erfindungsgemäßen Filamente ist hervorragend.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Beispiele 1 und 2

Spinnen und Aufspulen

PTMT-Chips mit einer intrinsischen Viskosität von 0,93 dl/g, einer Schmelzeviskosität von 325 Pa s (gemessen bei 2,4 Hz und 255°C), einem Schmelzpunkt von 227°C, einer Kristallisationstemperatur von 72°C und einer

Glasübergangstemperatur von 45°C wurden bei einer Temperatur von 130°C in einem Taumeltrockner auf einen Wassergehalt von 11 ppm getrocknet. Die Chips wurden in einem 3E4-Extruder der Firma Barmag aufgeschmolzen, so daß die Temperatur der Schmelze 255°C betrug. Sie wurde dann durch eine Produktleitung, die einen statischen Mischer der Firma Sulzer, Typ SMX mit 15 Elementen und einem Innendurchmesser von 15 mm enthielt, der Spinnpumpe zugeführt. Die transportierte Schmelzemenge betrug 63 g/min bei einer Verweilzeit von 6 min, die von der Spinnpumpe dem Düsenpaket zudosierte Menge betrug 30,7 g/min. Nach der Spinnpumpe vor Eintritt in das Düsenpaket war ein Element statischer Mischer, Typ HD-CSE mit 10 mm Innendurchmesser der Firma Fluitec installiert. Die Begleitheizungen von Produktleitung und Spinnblock, der die Pumpe und das Düsenpaket enthielt, waren auf 255°C eingestellt. Das Düsenpaket enthielt als Filtermedien Stahlsand der Körnung 350-500 µm mit einer Höhe von 30 mm sowie einen 20 µm Vlies- und einen 40 µm Gewebefilter. Die Schmelze wurde durch eine Düsenplatte von 80 mm Durchmesser und 34 Löchern mit einem Durchmesser von 0,25 mm und einer Länge von 1,0 mm extrudiert. Der Düsendruck betrug 120 bar.

Die Abkühlungsverzögerungszone hatte eine Länge von 100 mm, wobei 30 mm beheizte Wandung und 70 mm Isolation und unbeheizter Rahmen waren. Die Schmelzefäden wurden daran anschließend in einem Blasschacht mit Querstromanblasung einer Blaslänge von 1500 mm abgekühlt. Die Kühlluft hatte eine Geschwindigkeit von 0,35 m/sec, eine Temperatur von 18°C und eine relative Feuchte von 80%. Der Erstarrungspunkt der Filamente lag in einem Abstand von 800 mm unterhalb der Spinndüse.

Mit Hilfe eines Fadenölers in einem Abstand von 1050 mm von der Düse wurden die Fäden mit Spinnpräparation versehen und gebündelt. Der Öler war mit einer TriboFil-Oberfläche ausgeführt und hatte eine Zulauföffnung von 1 mm Durchmesser. Die aufgetragene Präparationsmenge betrug 0,40 % bezogen auf das Fadengewicht.

Der gebündelte Faden wurde dann der Aufspulmaschine zugeführt. Der Abstand zwischen Öler und erster Abzugsgalette betrug 3,2 m. Die Konditionierzeit betrug je nach Geschwindigkeit 144 bzw. 168 ms. Ein Galettenpaar wurde vom Faden S-förmig umschlungen. Zwischen den Galetten war eine Temco-Entanglingdüse installiert, die mit einem Luftdruck von 1,5 bar betrieben wurde. Entsprechend der Geschwindigkeitseinstellung wurde die Aufspulgeschwindigkeit des Wicklers vom Typ SW6 der Firma Barmag derart eingestellt, daß die Aufspulfadenspannung 5 cN betrug. Das Raumklima war auf 24°C bei 60 % relative Luftfeuchtigkeit eingestellt, so daß sich in der Umgebung des Fadenwickels eine Temperatur von etwa 34°C einstellte.

Im Rahmen der vorliegenden Versuche betrug die Abzugsgeschwindigkeit entweder 2940 m/min (Beispiel 1) oder 2506 m/min (Beispiel 2). Tabelle 1 gibt die weiteren Versuchsparameter, Tabelle 2 die Materialeigenschaften der erhaltenen vororientierten Filamente (POYs) wieder. Mit beiden Einstellungen konnten Spulengewichte von 10 kg hergestellt und ohne Probleme vom Spuldorn des Wicklers abgenommen werden.

Tabelle 1: Versuchsparameter

Versuchsparameter		Beispiel 1	Beispiel 2
Abzugsgeschwindigkeit	[m/min]	2940	2506
Aufspulgeschwindigkeit	[m/min]	2926	2500
Spinnverzug		178	152
Fadenspannungen			
vor Galetten ¹	[cN]	14	10
zwischen Galetten ¹ max	[cN]	11	7,5
vor Galetten ²	[cN/dtex]	0,13	0,08
zwischen Galetten ² max	[cN/dtex]	0,10	0,06
Aufspulfadenspannung ¹	[cN]	5,0	5,0
Aufspulfadenspannung ²	[cN/dtex]	0,048	0,041

¹: absolut²: bezogen auf den TiterTabelle 2: Materialeigenschaften der vororientierten PTMT-Filamente¹

Materialeigenschaften		Beispiel 1	Beispiel 2
Titer	[dtex]	105	123
Reißfestigkeit	[cN/tex]	23,4	20,7
Reißdehnung	[%]	98	127
Normal-Uster	[%]	0,9	0,76
Kochschrumpf	[%]	46	33
Doppelbrechung • 10 ³	Δn	52	43
Dichte	[g/cm ³]	1,320	1,318
CV-Reißlast	[%]	2,2	1,9
CV-Reißdehnung	[%]	2,2	1,9

CV: Variationskoeffizient

¹: nach 4 Wochen Lagerung bei Normalbedingungen gemessen

Strecktexturierung

Die PTMT-Filament-Spulen wurden vier Wochen in Normal-Klima gemäß DIN 53802 gelagert und dann einer Strecktexturiermaschine der Firma Barmag, Typ FK6-S-900, vorgelegt. Die Versuchsparameter der Strecktexturierung zur Herstellung sogenannter SET-Filamente sind in Tabelle 3, die Materialeigenschaften der resultierenden bauschigen SET-Filamente sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Die Texturierfehler wurden mittels UNITENS der Firma Barmag erfaßt bei folgenden Grenzwerteinstellungen: UP/LP = 3,0 cN, UM/LM = 6,0 cN.

Tabelle 3: Versuchsparameter der Strecktexturierung

Versuchsparameter	Beispiel 1	Beispiel 2
Geschwindigkeit [m/min]	700	700
Verstreckverhältnis	1:1,48	1:1,65
D/Y-Verhältnis	2,1	2,1
Temp.-Heizer 1 [°C]	155	155
Temp.-Heizer 2 [°C]	160	160
Texturierfehler [n/10 km]	0	0
Fadenspannung		
F ¹ , vor Aggregat [cN]	20	20
F ² , nach Aggregat [cN]	19	18
F ² -CV [%]	1,2	1,3

F²-CV: Variationskoeffizient von F²

Tabelle 4: Materialeigenschaften der strecktexturierten Filamente

Materialeigenschaften		Beispiel 1	Beispiel 2
Titer	[dtex]	78	82
Reißfestigkeit	[cN/tex]	27,7	29,0
Reißdehnung	[%]	39,4	39,9
visuelle Anfärbungsbeurteilung		gleichmäßig	gleichmäßig
Kräuselbeständigkeit	[%]	85	87
Einkräuselung	[%]	24,5	25

Durch eine Kaltfahrweise des 2. Heizers, d. h. durch die Herstellung sogenannter HE-Filamente, kann das Bauschverhalten variiert werden. Die Einkräuselung erhöht sich dann auf etwa 47%. Die Reißdehnungen sinken dann auf 33%.

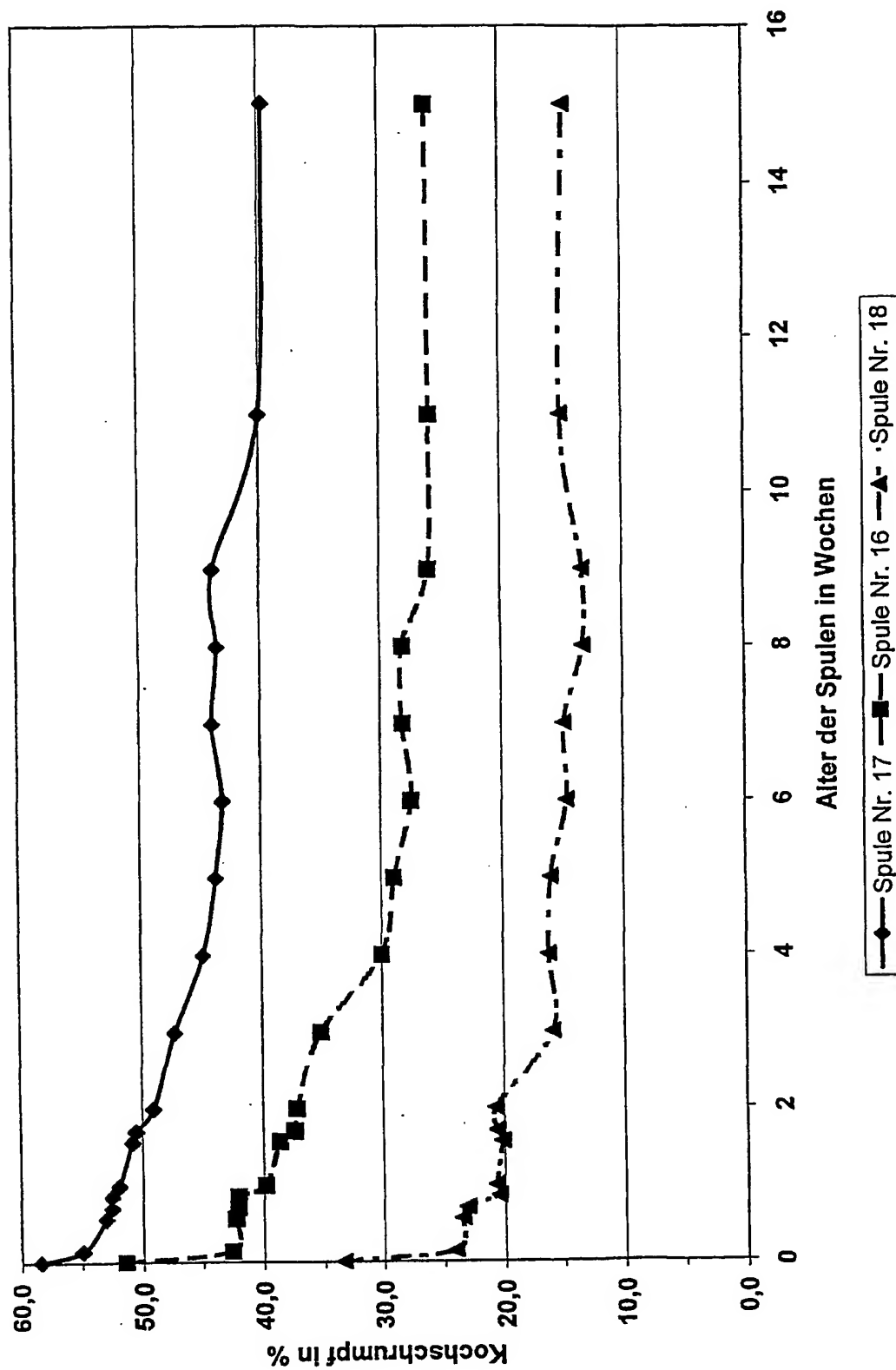
Patentansprüche:

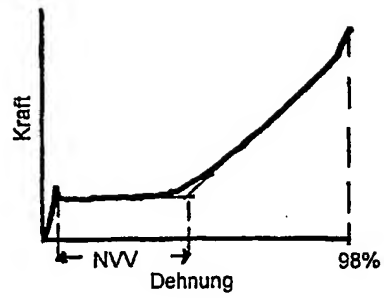
1. Verfahren zur Herstellung und zum Aufspulen von vororientierten Polyester-Filamenten, die zu mindestens 90 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester-Filaments aus Polybutylenterephthalat (PBT) und/oder Polytrimethylenterephthalat (PTMT), vorzugsweise aus PTMT bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) der Spinnverzug im Bereich 70 bis 500 eingestellt wird,
 - b) die Filamente direkt nach Austritt aus der Spinndüse eine Abkühlungsverzögerungszone von 30 mm bis 200 mm Länge durchlaufen,
 - c) die Filamente unter die Erstarrungstemperatur abgekühlt werden,
 - d) die Filamente in einem Abstand zwischen 500 mm und 2500 mm von der Düsenunterseite gebündelt werden,
 - e) die Fadenspannung vor und zwischen den Abzugsgaletten zwischen 0,05 cN/dtex bis 0,20 cN/dtex eingestellt wird,
 - f) der Faden mit einer Fadenspannung zwischen 0,025 cN/dtex bis 0,15 cN/dtex aufgespult wird,
 - g) und die Aufspulgeschwindigkeit zwischen 2200 m/min und 3500 m/min eingestellt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß PBT und/oder PTMT mit einer Grenzviskositätszahl im Bereich von 0,7 dl/g bis 0,95 dl/g eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß beim Aufspulen in der Umgebung des Fadenwickels eine Temperatur $\leq 45^{\circ}\text{C}$ eingestellt wird
4. Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die POY-Spulen mindestens 4 Stunden

bei 12-35°C und 40-85 % relativer Feuchte vor der Weiterverarbeitung lagert.

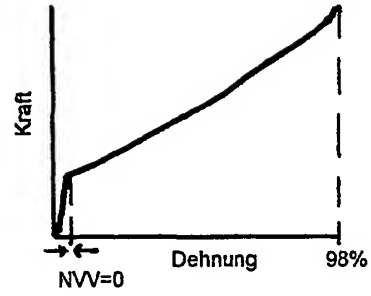
5. Vororientierte Polyester-Filamente erhältlich durch ein Verfahren gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es nach 4 Wochen Lagerung bei Normalbedingungen gemäß DIN 53802
 - a) eine Reißdehnung zwischen 90 % und 165 %,
 - b) einen Kochschrumpf von mindestens 30 %,
 - c) einen Normal-Uster unterhalb von 1,1 %,
 - d) eine Doppelbrechung zwischen 0,030 und 0,058,
 - e) eine Dichte kleiner 1,35 g/cm³, vorzugsweise kleiner 1,33 g/cm³
 - f) einen Variationskoeffizienten der Reißlast $\leq 4,5$ % und
 - g) einen Variationskoeffizienten der Reißdehnung $\leq 4,5$ % aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung von bauschigen Polyester-Filamenten, dadurch gekennzeichnet, daß man Filamente gemäß Anspruch 5 in einer Strecktexturiermaschine bei einer Geschwindigkeit von mindestens 500 m/min und einem Verstreckverhältnis von mindestens 1:1,35 zu einem bauschigen Faden verarbeitet.
7. Bauschige Polyester-SET-Filamente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß deren Reißfestigkeit mehr als 26 cN/tex und die Reißdehnung mehr als 36% beträgt.
8. Bauschige Polyester-HE-Filamente erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß deren Reißfestigkeit mehr als 26 cN/tex und die Reißdehnung mehr als 30 % beträgt.

Figur 1





Figur 2a)



Figur 2b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D01F6/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8 May 2001 (2001-05-08) & JP 2001 020136 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 23 January 2001 (2001-01-23) abstract & WO 01 04393 A 18 January 2001 (2001-01-18) cited in the application	1-8
A	EP 1 033 422 A (ASAHI CHEMICAL IND) 6 September 2000 (2000-09-06) the whole document & WO 99 27168 A 3 June 1999 (1999-06-03) cited in the application	1-8
P,A	WO 01 66836 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 13 September 2001 (2001-09-13) the whole document	1-8
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 March 2002

Date of mailing of the international search report

21/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12683

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 975 488 A (PATTERSON JOSEPH H) 17 August 1976 (1976-08-17) the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 01/12683

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 2001020136	A	23-01-2001	AU	5852800 A	30-01-2001
			WO	0104393 A1	18-01-2001
EP 1033422	A	06-09-2000	JP	11172526 A	29-06-1999
			EP	1033422 A1	06-09-2000
			US	6284370 B1	04-09-2001
			WO	9927168 A1	03-06-1999
			TW	426760 B	21-03-2001
WO 0166836	A	13-09-2001	US	6287688 B1	11-09-2001
			EP	1175521 A1	30-01-2002
			WO	0166836 A1	13-09-2001
			US	2001030378 A1	18-10-2001
			US	2001031356 A1	18-10-2001
US 3975488	A	17-08-1976	US	3822334 A	02-07-1974

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12683

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 D01F6/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

PAJ, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 16, 8. Mai 2001 (2001-05-08) & JP 2001 020136 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 23. Januar 2001 (2001-01-23) Zusammenfassung & WO 01 04393 A 18. Januar 2001 (2001-01-18) in der Anmeldung erwähnt	1-8
A	EP 1 033 422 A (ASAHI CHEMICAL IND) 6. September 2000 (2000-09-06) das ganze Dokument & WO 99 27168 A 3. Juni 1999 (1999-06-03) in der Anmeldung erwähnt	1-8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12683

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	WO 01 66836 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 13. September 2001 (2001-09-13) das ganze Dokument	1-8
A	US 3 975 488 A (PATTERSON JOSEPH H) 17. August 1976 (1976-08-17) das ganze Dokument	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12683

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001020136 A	23-01-2001	AU 5852800 A WO 0104393 A1	30-01-2001 18-01-2001
EP 1033422 A	06-09-2000	JP 11172526 A EP 1033422 A1 US 6284370 B1 WO 9927168 A1 TW 426760 B	29-06-1999 06-09-2000 04-09-2001 03-06-1999 21-03-2001
WO 0166836 A	13-09-2001	US 6287688 B1 EP 1175521 A1 WO 0166836 A1 US 2001030378 A1 US 2001031356 A1	11-09-2001 30-01-2002 13-09-2001 18-10-2001 18-10-2001
US 3975488 A	17-08-1976	US 3822334 A	02-07-1974